

55283

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 5 / 0 0 0 3 7 8

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 27 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 003 734.5

Anmeldetag:

23. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-
tetracarbonsäurediimiden durch Direktsynthese**IPC:**

C 09 B, C 07 D

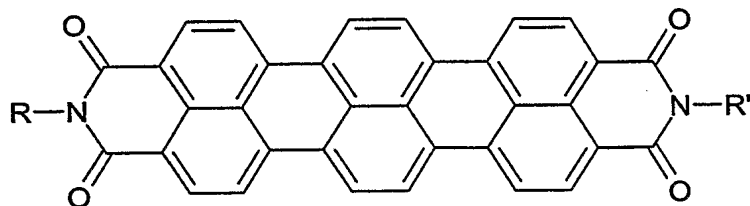
**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

Patentansprüche

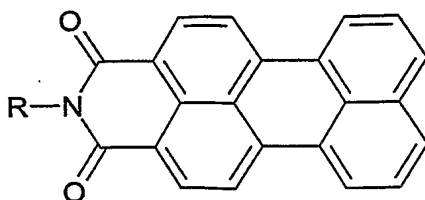
1. Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

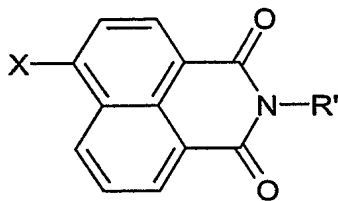
- R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff;
C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Cyano substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



2

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel III



III

in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umgesetzt.

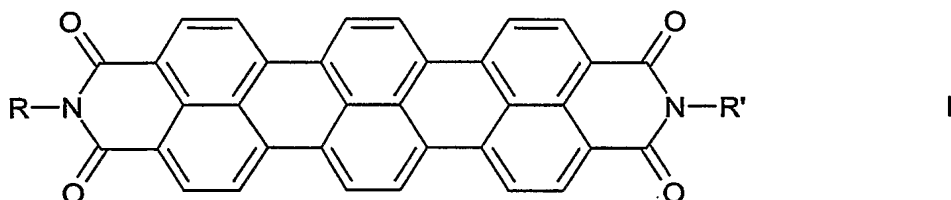
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polar-aprotisches organisches Lösungsmittel einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein unpolar-aprotisches organisches Lösungsmittel einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base eine starke anorganische oder organische alkalimetallhaltige Base einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base ein Alkalimetallalkoholat einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine stickstoffhaltige Base mit geringer nucleophiler Wirkung zusätzlich als Hilfsbase einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 50 bis 210°C vornimmt.

Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden durch Direktsynthese

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff;
C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
- R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy oder Cyano substituiert sein kann.

30

Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide eignen sich bekanntermaßen als Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe mit Absorption im langwellig roten und Fluoreszenzemission im langwellig roten bis nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

35

In Chem. Eur. J. 3, S. 219 - 225 (1997) ist ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, das von 5-Bromacenaphthenchinon ausgeht und eine Vielzahl von Reaktionsschritten umfaßt: Ketalisierung, Überführung in eine Boronsäure, Umsetzung mit einem 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid in einer Suzuki-Kupplungsreaktion zu einem 9-(4-Acenaphthochinonyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid, Oxidation zum Tetracarbonsäu-

2

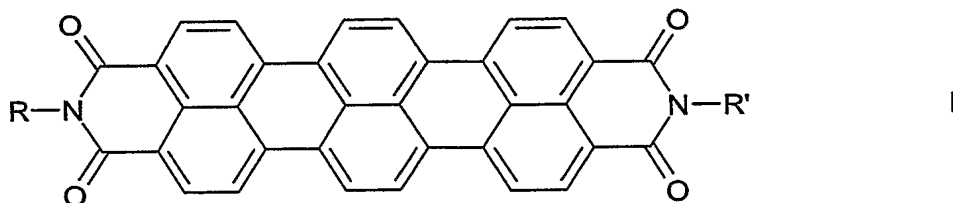
reimidanhydrid, Imidierung zum Diimid und Cyclodehydrierung zum Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid.

- 5 N,N'-Dialkylsubstituierte Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide sind gemäß Heterocycles 56, S. 331 - 340 (2002) zugänglich, indem ein N-Alkyl-9-bromperylene-3,4-dicarbonsäureimid zum 9-Tributylzinnderivat umgesetzt wird, das dann mit einem N-Alkyl-4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid zum entsprechenden 9-(4-Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid)perylene-3,4-dicarbonsäureimid gekuppelt wird, aus dem
10 wiederum durch Cyclodehydrierung das Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid hergestellt wird.

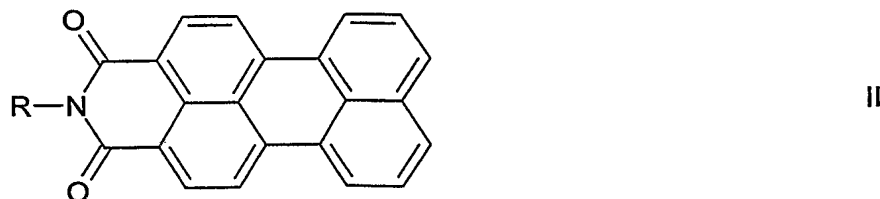
15 Die bekannten Herstellungsverfahren haben eine Reihe von Nachteilen: Es werden toxische Zinnverbindungen und/oder starke Basen in großen Mengen eingesetzt, die Reaktionszeiten sind sehr lang, und/oder die Gesamtausbeute liegt bei unter 50%.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteilen abzuhelpfen und ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise ermöglicht.

- 20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I

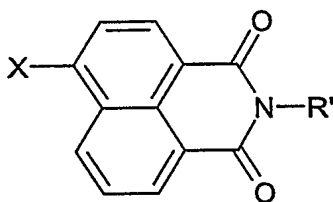


- 25 in der die Variablen die eingangs angegebene Bedeutung haben, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



- 30 in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel III

3



III

in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umsetzt.

- 5 Alle in den Formeln I bis III auftretenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten.

- 10 Cycloalkylgruppen und aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten aufweisen.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R', R¹, R² und R³ (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

- 15 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

- 25 Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

- 30 Methylthiomethyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3- Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4,7-Dimethyl-7-cyanoheptyl;

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

Chlor, Brom und Iod;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

Phenyl, 1- und 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinoliny, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5- Isochinolyl;

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Tri-methylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butyl-

phenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, und 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-N-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I durch Umsetzung eines Perylen-3,4-dicarbonsäureimids II mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III in einem Schritt hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels und einer Alkalimetallbase durchgeführt.

Als Edukt kann dabei sowohl in 4-Position halogeniertes, also chloriertes oder bromiertes, als auch nichthalogeniertes Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III eingesetzt werden.

Wird nichthalogeniertes Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III verwendet, so empfiehlt es sich in der Regel, die Umsetzung bei verschärften Reaktionsbedingungen vorzunehmen, d.h. größere Überschüsse an Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III und zusätzlich zu einer starken alkalimetallhaltigen Base eine stickstoffhaltige Hilfsbase sowie polar-aprotische Lösungsmittel einzusetzen.

Dementsprechend beträgt das Molverhältnis von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III zu Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II bei Verwendung von halogeniertem Edukt III (X: Chlor oder Brom) üblicherweise 4 bis 1 : 1 und bevorzugt 2 bis 1 : 1, während es bei nichthalogeniertem Edukt III im allgemeinen bei 8 bis 1 : 1 und vorzugsweise bei 6 bis 2 : 1 liegt.

Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle unter den Reaktionsbedingungen gegen Basen stabilen aprotischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb der gewählten Reaktionstemperatur geeignet, in denen sich die Perylen-3,4-dicarbonsäureimide II und die Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide III bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Basen zumindest partiell lösen, so daß weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen. Es können sowohl unpolar-aprotische als auch polar-aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei unpolar-aprotische Lösungsmittel und auf Ethern basierende aprotische Lösungsmittel bei Einsatz von halogenierten Edukten III und die polar-aprotischen Lösungsmittel bei Einsatz von nichthalogenierten Edukten III bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete unpolar-aprotische Lösungsmittel sind bei $> 100^{\circ}\text{C}$ siedende Lösungsmittel aus den folgenden Gruppen: Aliphaten (insbesondere C_8 - C_{18} -Alkane), unsubstituierte, alkylsubstituierte und kondensierte Cycloaliphaten (insbesondere unsubstituierte C_7 - C_{10} -Cycloalkane, C_6 - C_8 -Cycloalkane, die durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert sind, polycyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 18 C-Atomen), alkyl- und cycloalkylsubstituierte Aromaten (insbesondere Benzol, das durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen oder einen C_5 - C_8 -Cycloalkylrest substituiert ist) und kondensierte Aromaten, die alkylsubstituiert und/oder teilhydriert sein können (insbesondere Naphthalin, das durch ein bis vier C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert ist) sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als Beispiele für bevorzugte unpolar-aprotische Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Isodecan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methylcycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol, o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol und Cyclohexylbenzol;

- Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin, 1- und 2-Ethyl-naphthalin; Kombinationen aus den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können,
- 5 z.B. Gemische vom Exsol® Typ, und Alkylbenzolgemische vom Solvesso® Typ.

Besonders bevorzugte unpolar-aprotische Lösungsmittel sind Xylol (alle Isomere), Mesitylen und vor allem Toluol und Dekalin.

- 10 Beispiele für besonders geeignete polar-aprotische Lösungsmittel sind N,N-disubstituierte aliphatische Carbonsäureamide (insbesondere N,N-Di-C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-carbonsäureamide), stickstoffhaltige Heterocyclen und aprotische Ether (insbesondere cyclische Ether, Diarylether und Di-C₁-C₆-alkylether von monomeren und oligomeren C₂-C₃-Alkylenglykolen, die bis zu 6 Alkylendioxeinheiten enthalten können, vor allem
- 15 Diethylenglykoldi-C₁-C₄-alkylether).

- Als Beispiele für bevorzugte polar-aprotische Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylbutyramid; N-Methyl-2-pyrrolidon, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyrimidin,
- 20 N-Methylpiperidin und Pyridin; Tetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Diethylenglykoldimethyl-, -diethyl-, -dipropyl-, -diisopropyl-, -di-n-butyl-, -di-sec.-butyl- und -di-tert.-butylether, Diethylenglykolmethylethylether, Triethylenglykoldimethyl- und -diethylether und Triethylenglykolmethylethylether, wobei Diethylenglykoldiethylether, Diphenylether und vor allem Diethylenglykoldimethylether besonders bevorzugt sind.

- 25 Die Lösungsmittelmenge beträgt in der Regel 50 bis 250 ml unpolar-aprotisches Lösungsmittel bzw. 10 bis 50 ml polar-aprotisches Lösungsmittel je g Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II.

- 30 Als Base sind starke anorganische und organische alkali- oder erdalkalimetallhaltige Basen geeignet, wobei die alkalimetallhaltigen Basen besonders geeignet sind. Bevorzugte anorganische Basen sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -amide, bevorzugte organische Basen sind Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate (insbesondere die C₁-C₆-Alkoholate, vor allem tert.-C₄-C₆-Alkoholate), Alkali- und Erdalkalimetall-
- 35 (phenyl)alkylamide (insbesondere die Bis(C₁-C₄-alkyl)amide) und Triphenylmethylmetallate. Besonders bevorzugt sind die Alkalimetallalkoholate. Bevorzugte Alkalimetalle sind Lithium, Natrium und Kalium, wobei Kalium ganz besonders bevorzugt ist. Besonders geeignete Erdalkalimetalle sind Magnesium und Calcium.

- 40 Als Beispiele für besonders bevorzugte Basen seien im einzelnen genannt: Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid; Lithiummethylat, Natriummethylat, Kaliummethylat, Lithiummethylat, Natrium-

ethylat, Kaliummetholat, Natriumisopropylat, Kaliumisopropylat, Natrium-tert.-butylat und Kalium-tert.-butylat; Lithiumdimethylamid, Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropylamid, Triphenylmethyllithium, Triphenylmethylnatrium und Triphenylmethylkalium.

5

Ganz besonders bevorzugte Basen sind Lithiumdiisopropylamid, Natriummetholat, Natrium-tert.-butylat, vor allem Kaliummetholat und Kaliumhydroxid und insbesondere Kalium-tert.-butylat.

10

Bei Verwendung der Metholate und der Hydroxide sowie generell bei Verwendung von nichthalogenierten Edukten III empfiehlt sich zur Erhöhung der Reaktivität der Zusatz einer stickstoffhaltigen Hilfsbase mit geringer nucleophiler Wirkung. Geeignete Basen sind bei den Reaktionstemperaturen flüssige Alkylamine, insbesondere Tri-C₃-C₆-alkylamine, wie Tripropylamin und Tributylamin, Alkoholamine, insbesondere Mono-, Di- und Tri-C₂-C₄-alkoholamine, wie Mono-, Di- und Triethanolamin, und insbesondere heterocyclische Basen, wie Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methyl-piperidon, N-Methylmorpholin, N-Methyl-2-pyrrolidon, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und vor allem Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU). Geeignete Einsatz-

15

20

mengen für die Hilfsbase liegen im Fall der halogenierten Edukte III im allgemeinen bei 1 bis 15 g, vorzugsweise bei 1 bis 5 g, je g Perylen-3,4-dicarbon-säureimid II und im Fall der nichthalogenierten Edukte III in der Regel bei 1 bis 60 g, bevorzugt bei 5 bis 20 g, je g Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II. Von der Alkalimetallbase werden bei halogenierten Edukten III üblicherweise 2 bis 10 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, je mol Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II und bei nichthalogenierten Edukten III im allgemeinen 2

25

bis 20 mol, vorzugsweise 8 bis 20 mol, je mol Perylen-3,4-dicarbon-säureimid II, eingesetzt.

30

Die Alkalimetallbase kann in fester oder in gelöster Form eingesetzt werden. Wenn die Alkalimetallbase in Kombination mit einem unpolar-aprotischen Reaktionslösungsmittel verwendet wird, in dem sie nicht ausreichend löslich ist, kann sie in einem Alkohol, der eine höhere Basenstärke als die Alkalimetallbase hat, gelöst werden. Geeignet sind vor allem tertiäre aliphatische Alkohole, die Arylsubstituenten enthalten können und insgesamt vier bis zwölf C-Atome aufweisen, z.B. tert.-Butanol, 2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol), 3-Methyl-3-pentanol, 3-Ethyl-3-pentanol, 2-Phenyl-2-pentanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol, 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol und 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-pentanol.

35

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 210°C, bevorzugt bei 70 bis 180°C.

40

Insbesondere bei Abwesenheit einer Hilfsbase kann es vorteilhaft sein, zunächst eine Reaktionstemperatur im oberen Bereich zu wählen, um das Perylen-3,4-dicarbon-säureimid II in 9-Stellung zu deprotonieren. Die anschließende Kupplungsreaktion mit

dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III kann dann in der Regel bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, was sich insbesondere bei Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden III mit basenlabilen Substituenten (z.B. Cyclohexyl) am Imidstickstoffatom empfiehlt.

5

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 1 bis 3 h bei halogenierten Edukten III und 2 bis 8 h bei nichthalogenierten Edukten III.

10

Verfahrenstechnisch geht man beim Einsatz nichthalogenerter Edukte III zweckmäßigerweise wie folgt vor:

15

Man legt Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III und Base vor, gibt Lösungsmittel und gegebenenfalls Hilfsbase unter Schutzgas zu und erhitzt die Mischung die gewünschte Zeit unter Rühren und unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt man die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I durch Zugabe von einem protischen Lösungsmittel, das die anderen Komponenten löst, z.B. von C₁-C₃-Alkoholen und insbesondere Wasser, aus. Man filtriert ab und wäscht mit einem der genannten Lösungsmittel, insbesondere mit einem der Alkohole.

20

25

Bei Verwendung halogenerter Edukte III kann analog vorgehen. Man kann jedoch auch zunächst nur ein Gemisch von Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II, Base, gegebenenfalls Hilfsbase sowie Lösungsmittel unter Rühren und Schutzgas auf eine Temperatur im Bereich von 120 bis 210°C erhitzen (Deprotonierung) und das Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III anschließend, gegebenenfalls nach Absenken der Temperatur auf 50 bis 120°C, zugeben.

30

Zur weiteren Reinigung kann man die Produkte I z.B. aus einem Gemisch von halogenierten Lösungsmitteln, wie Chlorform und Methylenchlorid, und Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, umkristallisieren. Alternativ kann man auch eine Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Methylenchlorid oder Aceton als Eluens vornehmen.

35

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I in guten Ausbeuten (in der Regel von 40 bis 80%) und hohen Reinheiten (üblicherweise 95 bis 99%) auf wirtschaftliche Weise in einem Schritt hergestellt werden. Sowohl an den Imidstickstoffatomen symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide I sind auf vorteilhafte Weise zugänglich.

40

Beispiele

Beispiel 1 bis 7

- 5 Eine Mischung aus 10 mmol des Perylen-3,4-dicarbonsäureimids II, x ml des Lösungsmittels L und gegebenenfalls b g Diazabicycloundecen (DBU) als Hilfsbase wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf $T_1^\circ\text{C}$ erwärmt, in 30 min mit insgesamt m mmol der Base B (Beispiel 1 bis 6: B gelöst in 100 ml 2-Methylbutanol; Beispiel 7: B als Feststoff) versetzt. Nach einer Nachrührzeit von t_1 h bei $T_1^\circ\text{C}$ und Abkühlen auf
- 10 $T_2^\circ\text{C}$ wurden bei dieser Temperatur portionsweise in 30 min insgesamt 150 ml einer Lösung von 15 mmol (Beispiel 5: 18 mmol) des 4-Bromnaphthalimids III im Lösungsmittel L zugegeben.

- 15 Nach einer Nachrührzeit von t_2 h bei $T_2^\circ\text{C}$ unter Luft, Abkühlen auf Raumtemperatur und gegebenenfalls Zugabe von 300 ml Methanol zur vollständigen Ausfällung wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, nacheinander mit kaltem Lösungsmittel L, Petrol-
ether und Methanol bis zum farblosen Ablauf gewaschen und bei 100°C im Vakuum
getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt aus Beispiel 1 bis 4 sowie 6
20 und 7 einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens und
das Rohprodukt aus Beispiel 5 einer fraktionierten Kristallisation aus Schwefelsäure
unterzogen.

- Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

25

Dabei bedeuten:

- 30 IIa: N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid
IIb: N-Methylperylene-3,4-dicarbonsäureimid
IIc: N-Cyclohexylperylene-3,4-dicarbonsäureimid
IIIa: 4-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
IIIb: 4-Brom-N-cyclohexylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
IIIc: 4-Brom-N-methylnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid
35 B1: Kalium-tert.-butylat
B2: Kaliummethyllat
B3: Kaliumhydroxid
DGDME: Diethylenglykoldimethylether

Tabelle

Bsp.	Edukt II	x [ml]	Lsgm. L	DBU b [g]	T ₁ [°C]	m [mmol]	Base B	t ₁ [h]	T ₂ [°C]	Edukt III	t ₂ [h]	Ausbeute [g] / [%]	Reinheit [%]	Smp. [°C]	Aussehen
1	Ila	800	Dekalin	-	160	40	B1	0,5	100	IIIa	1	4,9 / 58	>98	>300	schwarzblau, kristallin
2	Ila	800	Dekalin	-	160	40	B1	-	90	IIIb	0,5	4,9 / 64	>98	>300	dunkelblau, mikrokristallin
3	Ila	800	Dekalin	15	165	25	B1	0,25	100	IIIc	1	4,9 / 71	>95	>300	schwarzblau, kristallin
4	IIb	100	Diphenyl- ether	10	180	30	B2	0,5	80	IIIb	0,5	4,2 / 68	>95	>300	dunkelblau, amorph
5	IIb	75	DGDME	10	180	30	B1	0,25	100	IIIc	2	4,0 / 73	>90	>300	schwarz, kristallin
6	IIc	700	Dekalin	-	160	40	B1	0,25	80	IIIb	0,5	3,7 / 55	>98	>300	dunkelblau, amorph
7	IIc	50	DGDME	12	150	40	B3	0,5	80	IIIc	1	3,8 / 62	>95	>300	schwarzblau, mikrokristallin

Beispiel 8

10 mmol N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid, 40 mmol N-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid und 0,2 mol Natrium-tert.-butylat
5 wurden unter Stickstoff in 30 ml Diazabicyclononen (DBN) und 25 ml Diethylglykoldimethylether gelöst und auf 130°C erwärmt.

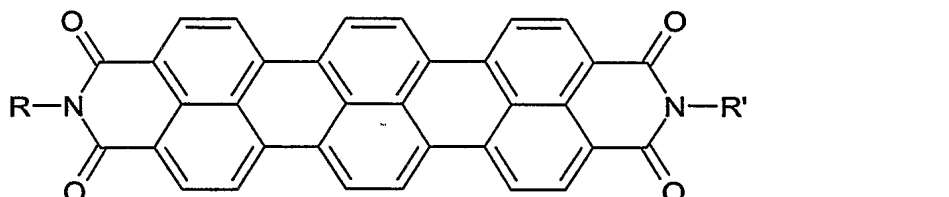
Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde
10 abfiltriert und solange mit Ethanol gewaschen, bis das Filtrat rötlich ablief. Nach Umkristallisieren in einem Chloroform/Ethanol-Gemisch wurden 3,5 g blaues Produkt erhalten, was einer Ausbeute von 42% entspricht.

Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden durch Direktsynthese

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimiden I



10

mit folgender Bedeutung der Variablen:

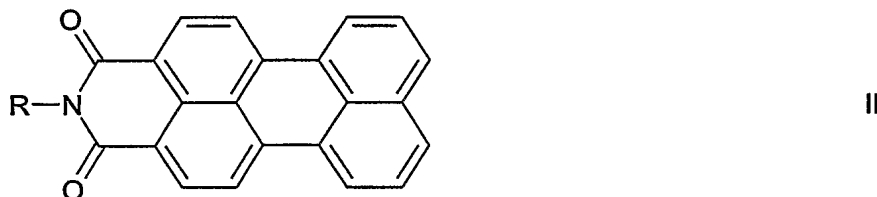
R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff; gewünschtenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl;

R¹ Wasserstoff oder Alkyl;

15

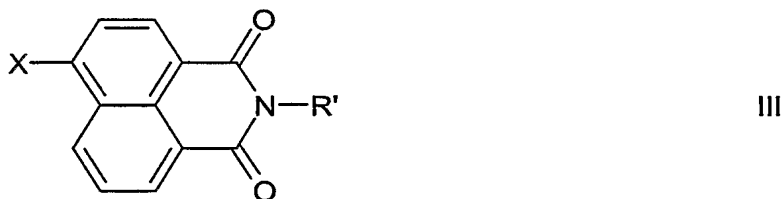
R² Wasserstoff; Alkyl; gewünschtenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl,

indem man ein Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II



20

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels und einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base mit einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid III



25

in der X Wasserstoff, Brom oder Chlor bedeutet, umgesetzt.